

PATENT APPLICATION
Q-77594

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Jean STEINMETZ, et al.

Appln. No.: 10/670,513

Confirmation No.: 8638

Filed: September 26, 2003

For: METHOD FOR TREATING METAL SURFACES BY CARBOXYLATION

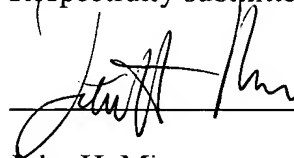
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,



John H. Mion
Registration No. 18,879

SUGHRUE MION, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
(202) 663-7901

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Date: February 12, 2004





BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **02 OCT. 2003**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 0104069		Réservé à l'INPI INPI 27 MARS 2001 27 MARS 2001		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Madame Sophie PLAISANT DIRECTION PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE USINOR Immeuble "La Pacific" TSA 10001 92070 LA DEFENSE CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) SOL 97/038					
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie					
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes			
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>			
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date : / / N° _____ Date : / /			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date : / /			
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE TRAITEMENT PAR CARBOXYLATION DE SURFACES METALLIQUES					
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date / / Pays ou organisation _____ N° _____ Date / / Pays ou organisation _____ N° _____ Date / / <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			
5 DEMANDEUR		<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			
Nom ou dénomination sociale		USINOR			
Prénoms					
Forme juridique		Société Anonyme			
N° SIREN					
Code APE-NAF					
Adresse	Rue	Immeuble "La Pacific" - La Défense 7 - 11/13 Cours Valmy			
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX		
Pays		France			
Nationalité		française			
N° de téléphone (facultatif)		01 41 25 59 54			
N° de télécopie (facultatif)		01 41 25 87 54			
Adresse électronique (facultatif)					



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI INPI 27 MARS 2001 0104064		DB 540 W / 260899
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		SOL 97/038		
6 MANDATAIRE				
Nom		PLAISANT		
Prénom		Sophie		
Cabinet ou Société		DIR PI - USINOR		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		25/01/2001		
Adresse	Rue	Immeuble "La Pacific" - TSA 10001 - La Défense 7		
	Code postal et ville	92070	LA DEFENSE CEDEX	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 41 25 59 54		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01 41 25 87 54		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>				
7 INVENTEUR (S)				
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		1		
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Sophie PLAISANT		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI A. TROUDART		



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1. / 1.

Réserve à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE

LIEU

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

INPI

27 MARS 2001

0104069

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 829 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)

SOL 97/038

**4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE**

Pays ou organisation

Date / /

N°

Pays ou organisation

Date / /

N°

Pays ou organisation

Date / /

N°

5. DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale

ATOFINA

Prénoms

Forme juridique

Société Anonyme

N° SIREN

Code APE-NAF

Adresse

Rue

4/8 Cours Michelet

Code postal et ville

92800

PUTEAUX

Pays

France

Nationalité

française

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

5. DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Adresse

Rue

Code postal et ville

Pays

Nationalité

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

10 SIGNATURE DU DEMANDEUR

OU DU MANDATAIRE

(Nom et qualité du signataire)

Sophie PLAISANT

**VISA DE LA PRÉFECTURE
OU DE L'INPI**

A. IRONDART

Procédé de traitement par carboxylation de surfaces métalliques

L'invention concerne un procédé pour le dépôt de couches de conversion sur une surface métallique choisie parmi le zinc, le fer, l'aluminium, le cuivre, le plomb, et leurs alliages ainsi que les aciers galvanisés, aluminés, cuivrés permettant de produire à vitesse élevée des couches de conversion formées de cristaux de très petite taille.

Lorsqu'il sont appliqués avant la mise en forme de la tôle, ces traitements de conversion de surfaces métalliques ont généralement au moins l'un des effets suivants :

- l'amélioration des propriétés de frottement sous lubrification en mécanique, par exemple pour l'emboutissage de tôles,
- la protection temporaire contre la corrosion.

Pour ce premier type d'applications, on utilise plus particulièrement des traitements dits de pré-phosphatation qui aboutissent au dépôt d'une couche de phosphate métallique dont le grammage est de l'ordre de 1 à 1,5 g/m².

Mais, ces traitements de conversion peuvent également être effectués après la mise en forme de la tôle, pour améliorer l'adhérence de revêtements organiques déposés par la suite, tels que des peintures. On citera à titre d'exemple, le traitement de phosphatation qui aboutit au dépôt d'une couche de phosphate métallique dont le grammage est plus important que celui d'une traitement de pré-phosphatation.

Ces différents traitements de conversion consistent généralement en une dissolution anodique des éléments métalliques de la surface, suivie d'une précipitation sur cette surface des composés formés par la réaction des éléments métalliques dissous avec les espèces présentes dans le bain de conversion. La dissolution nécessite de créer des conditions oxydantes vis à vis du métal de la surface et a généralement lieu en milieu acide. La précipitation des composés métalliques pour former la couche de conversion nécessite une concentration suffisamment élevée et est favorisée par un milieu devenu localement moins acide sous l'effet de la dissolution du métal. C'est la nature et

la structure des composés précipités sur la surface traitée qui déterminent le degré de protection contre la corrosion, d'amélioration des propriétés tribologiques et/ou d'adhérence, ainsi que les autres propriétés de la couche.

5 Pour assurer l'oxydation superficielle du métal de la surface à traiter et favoriser sa dissolution, on peut procéder de manière chimique ou électrochimique : à l'aide d'un agent chimique d'oxydation du métal à introduire dans la solution de traitement, et/ou par polarisation électrique de la surface tout en la soumettant à l'action de la solution de traitement.

10 Outre un éventuel agent oxydant, les bains de conversion contiennent essentiellement des anions et cations susceptibles de former des composés insolubles avec le métal dissous de la surface. Les principaux traitements de conversion sont ainsi des traitements de chromatisation sur acier zingué ou aluminé, de phosphatation sur aciers nus non alliés ou sur aciers revêtus, ou bien encore d'oxalatation sur aciers alliés tels que des aciers inoxydables, par
15 exemple.

Après mise en contact avec un bain de conversion, la surface traitée est généralement rincée pour éliminer les composants de la surface et/ou de la solution de traitement qui n'auraient pas réagi, puis cette surface est séchée notamment pour durcir la couche de conversion et/ou pour en améliorer les
20 propriétés.

Les conditions d'application, la nature et la concentration des additifs ont une influence importante sur la structure, la morphologie et la compacité de la couche de conversion obtenue, donc sur ses propriétés.

25 Le traitement de conversion peut être lui-même précédé d'un prétraitement, consistant généralement en un dégraissage et un rinçage préalables de la surface suivi d'une opération dite d'affinage à l'aide d'une solution de prétraitement adaptée pour créer et/ou favoriser des sites de germination sur la surface à traiter.

30 A cet effet, on utilise couramment sur des surfaces zinguées des sols ou suspensions colloïdales de sels de titane qui permettent l'obtention ultérieure d'une couche de conversion présentant des cristaux plus petits dans une couche plus dense.

A l'issue du traitement de conversion, il est également possible d'effectuer un post-traitement pour améliorer les propriétés de la couche de conversion. Ainsi, on peut effectuer un post-traitement de chromatisation sur une couche de conversion obtenue par phosphatation.

5 La demande internationale de brevet WO95/21277 décrit une composition aqueuse de traitement de surfaces zinguées comprenant :

- un acide polyhydroxyaryl-carboxylique, par exemple l'acide gallique ou l'acide protocatéchuïque, ou un depside de cet acide pouvant résulter de sa réaction avec du glucose, comme l'acide tannique, et

10 - un promoteur d'adhérence à base de silane.

Avec cette composition de traitement, on utilise des agents accélérateurs classiques pour les surfaces zinguées, tels que des phosphates, des nitrates, des fluorures ou des acides organiques.

15 Le traitement effectué à l'aide de cette composition apporte à la fois une bonne protection contre la corrosion et une bonne adhérence pour des peintures.

La demande de brevet FR 2 465 008 décrit un procédé pour le dépôt de couches de conversion sur des surfaces zinguées, à l'aide d'une solution de traitement pouvant contenir un oxalate soluble, associé à des agents activateurs qui sont des acides carboxyliques, notamment des diacides courts.

20 La concentration en acide oxalique des solutions de traitement décrites est inférieure à 7,5 g/l, soit 0,08 mole/litre.

Le document EP 494 431 (KAWASAKI) enseigne que l'addition d'un acide carboxylique à des solutions de traitement de chromatisation contenant de la silice colloïdale permet d'améliorer les propriétés des couches de conversion obtenues sur des surfaces zinguées et/ou permet d'abaisser sensiblement la teneur en chrome de ces solutions.

25 Le poids de couche, ou grammage, résultant de ces différents traitements est très variable suivant l'objectif principal poursuivi et peut aller de moins de 1 g/m² jusqu'à 8 g/m².

30 Les différents traitements de l'art antérieur, tels que les traitements de chromatisation, phosphatation et oxalatation, présentent un inconvénient majeur

qui est la toxicité de ces produits vis-à-vis des personnes et de l'environnement en général. En outre, lorsque l'on soude par points des tôles portant de telles couches de conversion, on crée des émanations de fumées toxiques.

L'invention a donc pour but d'offrir un traitement de conversion de surfaces métalliques avant leur mise en forme, à l'aide d'un bain exempt de composés néfastes pour l'environnement mais aussi permettant de déposer sur ces surfaces des couches de conversion plus efficaces pour protéger contre la corrosion et/ou pour la pré lubrification que celles qu'on obtient par les procédés de l'art antérieur.

Un autre objectif poursuivi par l'invention est également de pouvoir appliquer un revêtement organique avec une bonne adhérence, notamment par cataphorèse, sur une surface traitée selon l'invention, après qu'elle ait été mise en forme et dégraissée, ce qui suppose que la couche de conversion appliquée s'élimine facilement au moment de ce dégraissage.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de traitement d'une surface métallique choisie parmi le zinc, le fer, l'aluminium, le cuivre, le plomb, et leurs alliages ainsi que les aciers galvanisés, aluminés, cuivrés, dans des conditions oxydantes vis à vis du métal, par mise en contact avec un bain aqueux, organique ou hydro-organique comprenant au moins un acide organique sous forme libre ou sous forme de sel, caractérisé en ce que :

- ledit acide organique est un acide monocarboxylique ou dicarboxylique aliphatique saturé ou insaturé,
- ledit acide organique est en solution et/ou en émulsion dans le bain à une concentration supérieure à 0,1 mole/litre,
- le pH du bain est acide.

L'invention a également pour objet l'utilisation dudit procédé de traitement de surface pour la protection temporaire contre la corrosion de ladite surface métallique.

L'invention a en outre pour objet un procédé de fabrication d'une tôle mise en forme présentant une surface métallique choisie parmi le zinc, le fer, l'aluminium, le cuivre, le plomb, et leurs alliages ainsi que les aciers galvanisés, aluminés, cuivrés, dans lequel on effectue un traitement de surface de ladite

tôle selon l'invention, on huile ladite tôle traitée, et on la met en forme. On préfère plus particulièrement appliquer ce procédé selon l'invention à une tôle d'acier recouverte de zinc ou d'alliage de zinc que l'on met ensuite en forme par emboutissage.

5 L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif, et en référence aux figures annexées sur lesquelles :

- la figure 1 illustre l'évaluation du comportement à l'emboutissage de tôles non traitées selon l'invention et huilées (symbole \diamond) et de tôles traitées selon l'invention non huilées (symbole Δ) ou bien huilées (symbole \square); elle 10 représente l'évolution de la force maximale d'emboutissage F_{\max} en fonction de la force de serre-flan F_s ;

- la figure 2 représente l'évolution du grammage P de la couche de conversion obtenue selon l'invention, en fonction de la durée d'immersion D_i dans une solution de carboxylation, en utilisant un moyen chimique 15 d'oxydation du zinc et les co-solvants suivants :

- l'éthanol (symbole +)
- le n-propanol (symbole x),
- le diméthyl sulfoxide (DMSO, symbole Δ),
- 20 ▪ la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP, symbole \square),
- le diacétone alcool (DAA, symbole o).

- la figure 3 concerne le mode de réalisation du procédé selon l'invention, dans lequel on utilise un moyen électrochimique d'oxydation du zinc et représente, pour deux densités de courant différentes (symbole $\square = 10 \text{ mA/cm}^2$ 25 - symbole $\Delta = 25 \text{ mA/cm}^2$) l'évolution du grammage P de la couche de conversion obtenue en fonction de la durée d'immersion D_c dans la solution de carboxylation.

- la figure 4 illustre une évaluation potentiométrique de la résistance à la corrosion aqueuse, en terme de résistance de polarisation R_p en fonction du 30 temps d'immersion dans l'électrolyte de mesure, pour les surfaces suivantes :

- surface zinguée non traitée (« nue »), représentée par les symboles +,

• surface zinguée traitée par carboxylation selon l'invention sans post-traitement avec :

- l'acide heptanoïque (symbole Δ),
- l'acide décanoïque (symbole x),

5 — un mélange d'acides heptanoïque et décanoïque (symbole *),

• surface zinguée traitée par carboxylation avec l'acide heptanoïque, et avec post-traitement à l'aide d'une solution contenant des terres

rares: symbole \square pour Gd, symbole \diamond pour Lu.

Selon l'invention, on dépose des couches de conversion par carboxylation de surfaces métalliques par mise en contact de la surface avec un bain aqueux organique ou hydro-organique comprenant au moins un acide organique en solution ou en émulsion, dans des conditions oxydantes vis à vis du métal.

La présente invention utilise des acides aliphatiques monocarboxyliques ou dicarboxyliques, comportant éventuellement une ou plusieurs insaturations.

Les constantes d'acidité de ces acides étant de l'ordre de 4,8, le pH naturel des bains selon l'invention sera généralement inférieur à cette valeur. Si on souhaite abaisser le pH, on pourra acidifier le bain de traitement, par exemple à l'aide d'acide nitrique. On pourra de même augmenter le pH du bain en ajoutant de la soude, par exemple. Le bain acide utilisé dans le traitement selon l'invention doit dans tous les cas présenter une valeur de pH comprise entre 1 et 7, la limite haute permettant d'éviter la présence d'un hydroxyde métallique dans la couche de conversion. Quant à la valeur minimale du pH, elle sera adaptée en fonction du métal de la surface afin d'assurer un dépôt satisfaisant de la couche de conversion.

L'au moins un acide organique utilisé selon l'invention est mis en solution ou en émulsion dans le bain à une concentration supérieure à 0,1 mole/litre.

Si la concentration en acide organique dans le bain de traitement est inférieure à 0,1 mole/litre, la vitesse de formation de la couche de conversion à base de carboxylate métallique n'est plus suffisante pour obtenir une couche de conversion efficace dans la durée impartie au traitement.

Dans un mode de réalisation préféré, les acides organiques aliphatiques

selon la présente invention, sont choisis parmi les acides monocarboxyliques saturés comportant de 5 à 16 atomes de carbone. On préfère plus particulièrement l'acide hexanoïque, l'acide heptanoïque, l'acide octanoïque, l'acide nonanoïque et l'acide décanoïque.

5 Dans un autre mode de réalisation préféré, les acides organiques aliphatiques selon la présente invention, sont choisis parmi les acides monocarboxyliques insaturés comportant de 10 à 18 atomes de carbone. On préfère plus particulièrement l'acide undécénoïque, l'acide oléique ou l'acide linoléique.

10 Dans un autre mode de réalisation préféré, les acides organiques aliphatiques selon la présente invention, sont choisis parmi les acides dicarboxyliques saturés comportant de 4 à 12 atomes de carbone. On préfère plus particulièrement l'acide sébacique ou l'acide azélaïque.

Dans un autre mode de réalisation préféré, l'au moins un acide
15 monocarboxylique aliphatique retenu est l'acide heptanoïque.

Plus préférentiellement, le bain comprend, outre l'acide heptanoïque, de l'acide décanoïque ou de l'acide undécénoïque.

Grâce à l'utilisation d'un mélange d'acides organiques, tels que l'acide heptanoïque et l'acide décanoïque ou l'acide undécénoïque, on obtient une
20 couche de conversion beaucoup plus dense et plus efficace pour protéger la surface métallique contre la corrosion.

Les conditions oxydantes du bain de carboxylation sont obtenues par les moyens suivants :

- soit par une addition dans le bain d'un agent chimique d'oxydation du
25 métal adapté à sa nature, tel que le perborate tétrahydraté ou le peroxyde d'hydrogène,
- soit en faisant circuler un courant électrique entre la surface métallique préalablement immergée dans le bain et au moins une contre-électrode également immergée.

30 Dans le cas où les conditions oxydantes vis à vis du zinc sont obtenues par addition, dans le bain, d'un agent chimique d'oxydation du zinc, on choisit de préférence cet agent oxydant et/ou accélérateur parmi le groupe

comprenant le perborate de sodium, les nitrites, le peroxyde d'hydrogène, le sulfate d'hydroxylamine et la nitro-guanidine.

Les bains de conversion peuvent contenir, à titre facultatif :

- des agents de régulation de pH ou agents tampons pour réguler les conditions de formation de la couche de conversion sur la surface,
- des additifs facilitant la mise en œuvre du traitement et la répartition du bain sur la surface à traiter, comme des agents tensio-actifs,
- des additifs permettant d'augmenter la durée de vie du bain comme, par exemple, des agents chélatants pour retarder la précipitations d'autres composés que ceux que l'on souhaite obtenir dans la couche de conversion, ou des agents bactéricides, et
- des agents accélérateurs de traitement.

Le bain de traitement de conversion selon l'invention peut également comprendre un co-solvant tel que l'éthanol, le propanol, le butanol, le DMSO, la NMP, le diacétone alcool, les éthers de glycol, etc..., ou bien d'autres acides organiques ou minéraux.

Un résultat surprenant a été obtenu lorsque le bain de traitement de carboxylation comprend en solution des ions de terres rares telle que le gadolinium à l'état d'oxydation +3 à une concentration supérieure ou égale à 1.10^{-3} mole /litre.

La couche de conversion obtenue est alors composée de deux types de cristaux de composition et éventuellement de forme différentes et elle s'avère d'une efficacité encore accrue pour la tenue à la corrosion.

De préférence, la concentration en acides organiques dans le bain, les conditions d'utilisation de ce bain et les conditions oxydantes vis à vis du métal sont adaptées pour obtenir sur la surface métallique une couche de carboxylation de grammage compris entre 1 et 6 g/m².

D'autres avantages du procédé de l'invention apparaîtront à la lecture des exemples présentés ci-après à titre non limitatif de la présente invention.

30

MATÉRIELS pour obtenir les couches de conversion :

1) Caractéristiques des substrats testés

Tôle d'acier de qualité ES (acier pour emboutissage) ou HES (acier pour emboutissage profond), micro-allié ou non, d'épaisseur comprise entre 0,7 et 1,2 mm, nue ou revêtue d'une couche de zinc d'épaisseur 10 µm environ, appliquée par électrodéposition dans un bain à base de chlorures ou de sulfates, ou par galvanisation à chaud.

2) Composants des bains de traitement de conversion testés

2.a – Solvant et co-solvant(s)

Les solutions de traitement testées sont généralement à base d'eau comme solvant principal et d'éthanol comme co-solvant ; le propanol, le DMSO, la NMP ou le 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone (diacétone alcool) ou d'autres solvants polaires au moins partiellement miscibles à l'eau, peuvent également être utilisés comme co-solvants.

2.b – Acide organique

Pour les exemples illustrant l'invention, il s'agit d'acide heptanoïque (abréviation : HC₇, produit Aldrich, référence 25,873-3) et/ou d'acide décanoïque (abréviation : HC₁₀, produit Rectapur, référence 20 243.298, cendres sulfuriques 0,1% maximum).

2.c – Agent chimique d'oxydation du substrat

Sauf indications contraires, on utilise comme agent chimique d'oxydation du zinc le perborate de sodium tétrahydraté (NaBO₃ · 4 H₂O) à 2 g/l. L'eau oxygénée (ou peroxyde d'hydrogène H₂O₂) peut également être employée.

2.d – pH

Sauf indications contraires, les solutions sont utilisées à leur pH naturel acide ; les augmentations éventuelles de pH sont obtenues par addition de soude.

2.e – Autres composants et additifs

On pourra ajouter des cations métalliques : Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺,

$Mn^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Tr^{n+}$

3) Mode opératoire standard de traitement par les bains de conversion

Tableau I

Réf.	Étape	Composition du bain	Température	Temps de séjour
1	Dégraissage	Ridoline™1,8% + Ridosol™0,18%	55°C	240 s
2	Dégraissage	Ridoline™0,4% + Ridosol™0,04%	55°C	240 s
3	Rinçage	Eau courante	25°C	90 s
4	Pré-traitement d'affinage	Fixodine™ 50CF : 0,5 g/l dans eau permutée	25°C	60 s
5	Traitement de conversion	variable	25°C	variable
6	Rinçage	Eau courante	25°C	60 s
7	Séchage	Air pulsé	80°C	300 s

5 La Ridoline™ est une solution aqueuse dégraissante contenant des sels de métaux alcalins, des agents tensio-actifs et de l'hydroxyde de potassium.

Le Ridosol™ est une base mouillante pour dégraissant liquide comprenant un mélange d'agents tensio-actifs.

La Fixodine™ 50CF est un activateur (encore dénommé germinateur)
10 comprenant des composés à base de sels de métaux alcalins tels que des sels de titane.

MÉTHODES d'évaluation des couches de conversion obtenues :

1) Grammage de la couche déposée

15 Pour déterminer le grammage, on dissout la couche de conversion formée sur une surface déterminée, avec une solution complexante, la durée de trempage dans cette solution étant adaptée pour obtenir une dissolution complète de la couche (de l'ordre d'une minute pour une couche réalisée à partir d'HC₇, à raison de 0,3 mg/cm²).

20 Le grammage, exprimé en mg par cm², est évalué à partir de la

différence de poids entre l'échantillon revêtu et ce même échantillon ayant subi le traitement de dissolution.

La composition de cette solution de dissolution est la suivante :

- sel disodique de l'acide Éthylène Di-amine TétrAcétique : 0,1 M
- MBT (mercaptobenzothiazole) ou BZT (benzotriazole) : 0,1 g/l. Ces composés limitent la dissolution du substrat métallique

Le pH de cette solution est ajusté à une valeur voisine de 8 par addition de soude, afin d'obtenir une complexation optimale du cation métallique.

10 2) Résistance à la corrosion aqueuse

Cet essai consiste en une mesure potentiométrique périodique de la résistance de polarisation R_p par un balayage en tension d'une amplitude de +/- 10 mV autour du potentiel de corrosion E_{cor} .

15 Le dispositif utilisé pour cette évaluation comporte, d'une manière classique :

- une cuve en polyméthacrylate de méthyle, dont le fond est percé d'une fenêtre, et qui contient l'électrolyte aqueux standard ASTM D1384-87. Cet électrolyte comprend 148 mg/l de sulfate de sodium (Na_2SO_4), 138 mg/l de bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$), et 165 mg/l de chlorure de sodium ($NaCl$) et présente un pH voisin de 8 ;

20 - trois électrodes immergées dans l'électrolyte : une électrode de travail constituée par la surface métallique revêtue de la couche de conversion à évaluer obstruant la fenêtre du fond de la cellule, une électrode de référence au calomel saturé (« ESC »), et une électrode de platine comme contre-électrode

25 auxiliaire ;

- un potentiostat de type Princeton™ 273 ou 263 connecté aux trois électrodes et piloté par un logiciel référencé m352 de la Société EG&G Princeton™.

30 3) Résistance à la corrosion atmosphérique selon la norme DIN 51160

Les échantillons de surface métallique sont stockés dans un premier temps en atmosphère humide dans une enceinte humidotherme régulée selon

des cycles successifs, chaque cycle présentant les caractéristiques suivantes:

- première partie : durée : 8 heures - 40°C ; 100% d'humidité relative ;

- deuxième partie : durée : 16 heures - température et humidité ambiante ;

Sauf indication contraire, la cotation consiste ensuite à comptabiliser le

5. nombre de cycles à l'issue desquels on constate qu'au moins 10% de la surface traitée est couverte de rouille blanche.

4) Comportement au frottement

Cet essai consiste à mesurer le coefficient de frottement plan-plan en
10 augmentant la pression de serrage jusqu'à 80 MPa.

Avant l'essai, les échantillons traités sont recouverts d'une huile référencée 6130 de la Société QUAKER, la quantité d'huile déposée étant de l'ordre de 1 à 2 g/m² par exemple.

15 5) Comportement à l'emboutissage

Cet essai consiste à réaliser des emboutis complets à partir d'échantillons de flan de tôle métallique ayant subi le traitement de conversion. Ainsi, avec un flan initial de diamètre 64 mm, on réalise un godet de diamètre 32 mm et de profondeur 25 mm.

20 Sur le même type de flan de tôle dont on souhaite tester le traitement de surface, on évalue la force maximale d'emboutissage au delà de laquelle on assiste à une rupture du flan en cours d'emboutissage, pour une force de serrage des serre-flans prédéterminée. On repère cette valeur maximale pour une série de valeurs de force de serrage des serre-flans, de manière à tracer,
25 comme illustré à la figure 1, des courbes représentant la variation de la force maximale d'emboutissage F_{max} en fonction de la force de serre-flan.

6) Aptitude à la phosphatation après dégraissage de la couche

Dans un premier temps, on dégraisse la surface portant une couche de
30 conversion selon le mode opératoire précisé au Tableau 1 – étapes 1 et 2 du 3) "Mode opératoire standard de traitement par les bains de conversion" / Partie "MATÉRIELS pour obtenir les couches de conversion" - afin d'éliminer la couche de conversion, puis on effectue un traitement de phosphatation

classique sur cette surface dégraissée en lui appliquant une composition aqueuse comprenant :

- 2% en volume de Granodine 9580 M/CF : (mélange phosphatant contenant de 10 à 25% d'acide phosphorique ainsi qu'une petite quantité d'acide fluorhydrique),
- 0,7% en volume de Starter 958/CF (solution aqueuse contenant des sels de zinc en présence d'un léger excès d'acide nitrique),
- 0,04% en volume d'Intensifieur N°1 (solution aqueuse de sels métalliques en présence d'une petite quantité d'acide phosphorique),
- 0,5% en volume de Primaire M (solution aqueuse contenant de l'hydroxyde sodium $\geq 2\%$) pour réguler le pH,
- 0,05% en volume de Compensateur M (solution aqueuse à base de nitrite de soude, accélératrice pour bain de phosphatation cristalline),

• Conditions opératoires :

- Eau déminéralisée
- Traitement au trempé 2 min.
- Température = $55^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$

• Contrôle du bain par analyse chimique :

Les analyses doivent se situer dans les fourchettes suivantes :

- $[\text{Zn}^{2+}] = 0,9 \text{ à } 1,1 \text{ g/l}$
- $[\text{Mn}^{2+}] = 0,7 \text{ à } 0,9 \text{ g/l}$
- $[\text{Ni}^{2+}] = 0,18 \text{ à } 0,25 \text{ g/l}$
- $[\text{F}^{-}] = 0,25 \text{ à } 0,35 \text{ g/l}$

Dans un deuxième temps, on examine au microscope électronique la qualité de la couche de phosphatation obtenue.

7) Aptitude au revêtement organique par cataphorèse après dégraissage et phosphatation

Dans un premier temps, on dégraisse la surface traitée selon le mode opératoire précisé au Tableau I – étapes 1 et 2 du 3) "Mode opératoire standard de traitement par les bains de conversion" / Partie "MATÉRIELS pour

On obtient les couches de "conversion" ci-dessus afin d'éliminer la couche de conversion, puis on effectue, sur cette surface dégraissée, un traitement de phosphatation selon le mode opératoire précisé au 6) ci-dessus. Enfin on dépose, d'une manière classique, un revêtement organique par cataphorèse sur la surface phosphatée selon les conditions suivantes (exemple de la formulation PPG 752 – 965 1) :

- Formule du bain de contrôle :

- 43,16 % en poids d'eau désionisée (10 μ S maxi),
- 48,18 % en poids de liant dérivé des polyamine-uréthane,
- 8,66 % en poids de pâte (dispersion de pigments) pour peinture par électrodéposition cationique,

Avec :

Extrait sec = 20 – 24%

- pH = 5,7 à 6,1 (à 25°C)
- Conductivité du mélange = 1500 – 2000 mS (à 25°C)

- Conditions d'application :

- Température du bain = 28 à 35°C
- Temps d'application = 120 à 180 s
- Rapport anode / cathode = 1 / 4
- Tension de travail = 200 – 320 V
- Etuvage nominal (T° palier) = 15 min à 175°C
- Epaisseur visée = 18 à 24 μ m

Exemple 1

Cet exemple a pour but de déterminer des conditions de traitement de carboxylation selon l'invention permettant d'obtenir, sur une surface de tôle zinguée, une couche de conversion à la fois compacte et finement cristallisée.

On procède à des traitement des surfaces zinguées de tôles d'acier selon les étapes suivantes :

- préparation de la surface à traiter,
- trempage de la surface préparée dans le bain de conversion,
- séchage et observation de la couche de traitement obtenue.

Le traitement de préparation initial est celui mentionné dans le tableau I. dans les références successives 1 à 4. Le solvant du bain de conversion est un mélange eau-éthanol dont on ajuste le ratio afin de solubiliser totalement l'acide organique ajouté.

5 Pour parvenir à déterminer les conditions optimales de traitement, on fait varier différents paramètres.

1.1. pH

On fait varier le pH et on constate que plus il est élevé, plus la couche de conversion apparaît mal cristallisée. En outre, un pH trop élevé risque
10 d'entraîner des précipitations parasites d'hydroxyde métallique. C'est pourquoi on se limite dans la pratique à un pH acide, compris entre 1 et 7. La valeur minimale du pH sera adaptée en fonction du métal de la surface afin d'assurer un dépôt satisfaisant de la couche de conversion. Ainsi, dans le cas du zinc, le traitement sera effectué de préférence à un pH compris entre 4 et 6.

1.2. Température du bain

On fait varier la température du bain entre 20 et 80°C et on observe que l'augmentation de la température accélère la vitesse de dépôt.

1.3. Concentration de l'acide organique ou du sel correspondant

On fait varier la concentration de l'acide organique et l'on constate que la
20 plage de concentrations doit être comprise entre 0,1 et 1,5 M. En effet, comme on l'a vu précédemment, si la concentration est inférieure à 0,1 M, la vitesse de formation de la couche de conversion à base de carboxylate métallique n'est plus suffisante pour obtenir une couche de conversion efficace dans la durée impartie au traitement. Une concentration supérieure à 1,5 M n'est pas possible
25 en raison de la limite de solubilité de l'acide organique voisine de 1,4 - 1,5M.

Lorsque l'on utilise l'acide ou les acides organiques sous forme de sels, on emploie de préférence des chlorures, des nitrates ou des sulfates à une concentration inférieure ou égale à 3 g/l.

1.4. Longueur n de la chaîne carbonée de l'acide organique

30 On fait varier la longueur de la chaîne carbonée et on constate que plus la chaîne carbonée de l'acide aliphatique est longue (n élevé), plus les cristaux de la couche sont fins et plus, dans des conditions équivalentes de traitement, le

le poids de la couche de conversion est élevée : de environ 1,5 fois plus élevée par exemple quand n passe de la valeur 7 à la valeur 10.

En outre, la compacité de la couche de conversion augmente elle-aussi avec la longueur de la chaîne aliphatique de l'acide carboxylique utilisé, ainsi que la résistance à la corrosion apportée par cette couche.

1.5. Nature et concentration des agents oxydants

On utilise différents oxydants, tels que l'oxygène dissous (O_2), les nitrites (NO_2^-), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou les perborates (BO_3^-). On constate que la présence d'oxydant ou d'agent accélérateur a un effet favorable sur la compacité de la couche de conversion.

1.6. Durée d'immersion dans le bain ou durée du traitement

On immerge quelques minutes la surface zinguée à traiter dans un bain présentant les caractéristiques suivantes :

- ratio eau/alcool : 1 ;
- $n = 7$ (acide heptanoïque), $[HC_7] = 50 \text{ g/l}$,
- agent oxydant : perborate de sodium $NaBO_3 \cdot 4 H_2O$: 2 g/l ;
- $pH \approx 4,7$.

On fait varier la durée du traitement et on observe le grammage de la couche de carboxylation obtenue :

Tableau II

Temps d'immersion (min.)	0,5	3	5	10
Grammage (g/m^2)	1	2,4	3,1	3,2

On constate que l'augmentation du temps d'immersion dans le bain est favorable à la compacité de la couche.

Exemple 2 - Comparaison avec l'art antérieur

On procède parallèlement aux traitements suivants de flans de la même tôle zinguée dans les conditions indiquées ci-après.

1. Tôle phosphatée portant une couche dont le grammage est de l'ordre de quelques g/m^2 .

On procède au traitement de phosphatation classique sur surface

dégraissée selon les conditions de bain précisées au 6) (Aptitude à la phosphatation après dégraissage de la couche),

2. Tôle pré-phosphatée portant une couche dont le grammage est de l'ordre de 1 g / m^2

5 On procède au traitement de pré-phosphatation sur surface dégraissée selon les conditions suivantes :

- bain de conversion composé d'acide phosphorique, de Mn et de Ni (formulation Chemetall VP 10118, par exemple).
- séchage à 200°C ,
- 10 - grammage = $1,1$ à $1,5 \text{ g/m}^2$.

3. Tôle oxalatée selon FR 2 465 008 : on procède selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 4 de ce document à l'aide d'une solution de traitement contenant un fluorure complexe et un oxalate.

15 4. Tôle carboxylatée selon WO 95/21177 : on procède selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 de ce document à l'aide d'une solution de traitement contenant de l'acide gallique et du 3-glycidoxypropyl-triméthoxy-silane.

En procédant aux évaluations des différents types de couches de conversion comme défini ci-dessus aux points 3, 4, 5, 6 et 7 du paragraphe

20 Méthodes, on obtient les résultats suivants :

2.1. Tenue à la corrosion atmosphérique

Echantillon testé	Nombre de cycles
Tôle zinguée sans traitement de conversion - huilé QUAKER-2130	10
Tôle pré-préphosphatée - non huilée	20
Tôle oxalatée selon FR 2 465 008	4
Tôle carboxylatée selon WO95/21277	7
Tôle traitée selon l'invention (avec HC_7): 1 min - non huilée	23
Tôle traitée selon l'invention (avec HC_7): 2 min - non huilée	24
Tôle traitée selon l'invention (avec HC_7): 2 min + rinçage - non huilée	27
Tôle traitée selon l'invention (avec HC_7): 5 min - non huilée	25

On voit que le traitement selon l'invention apporte une meilleure résistance à la corrosion atmosphérique que les traitements de l'art antérieur.

5

2.2. Comportement au frottement

Type de traitement avant huilage	Grammage (g/m ²)	Coefficient de frottement			Commentaires
		max.	min.	moyen	
Aucun	0			0,13	Fort broutage croissant avec pression serrage
Préphosphatation	1,5	0,19	0,17	0,11	Pas de broutage
FR 2 465 008				0,11	Peu de broutage
WO95/21277				0,12	Broutage moyen
Invention : HC ₇	1,2	0,09	0,05	0,07	Très peu de broutage
Invention : HC ₇	5	0,09	0,04	0,05	Pas de broutage
Invention : HC ₁₀	5	0,09	0,04	0,05	Pas de broutage

Les traitements de conversion selon l'invention réalisés avant huilage permettent donc d'éliminer le broutage et on observe alors une décroissance continue du coefficient de frottement lorsque la pression de serrage augmente.

10

On constate également que le traitement selon l'invention permet d'obtenir des coefficients de frottements nettement améliorés par rapport au traitement de pré-phosphatation.

15

2.3. Comportement à l'emboutissage

La figure 1 illustre les résultats obtenus :

- d'une part sur les tôles carboxylatées (durée : 5 min.) selon l'invention :
courbe repérée par les symboles Δ sans huilage complémentaire et par les symboles \square avec huilage complémentaire à l'aide de l'huile référencée 6130 de la Société QUAKER ;

20

d'autre part sur les mêmes tôles non traitées : exemple comparatif représenté par la courbe repérée par les symboles \diamond .

D'une façon générale, plus les courbes obtenues sont basses et peu inclinées, plus le comportement à l'emboutissage est bon.

5 On voit donc que l'invention améliore très sensiblement le comportement à l'emboutissage.

On déduit de ces trois séries d'essais que le traitement de conversion selon l'invention peut remplacer avantageusement le traitement classique de pré-phosphatation, d'autant plus qu'il évite les problèmes de pollution posés par
10 l'emploi des phosphates.

Exemple 3:- Aptitude à la mise en peinture

Les surfaces métalliques soumises au traitement de conversion selon l'invention trouvent leur principale utilisation dans le domaine de l'automobile. Il
15 importe donc de vérifier que ces surfaces, une fois revêtues, sont compatibles avec les procédés habituellement utilisés dans l'industrie pour la mise en peinture des tôles métalliques, en particulier des tôles zinguées.

3.1. Aptitude à la dégraissabilité

20 La mise en forme par emboutissage nécessite généralement qu'on huile la surface métallique, ce qui impose, lorsque l'on souhaite procéder ensuite à d'autres opérations comme une mise en peinture ou un émaillage, d'éliminer toute trace d'huile de cette surface et, par la même occasion, d'éliminer l'éventuelle couche de conversion formée avant mise en forme. On procède à
25 cet effet à un traitement de dégraissage, pour la réussite duquel il importe que la couche de conversion s'élimine facilement. Il est donc important de vérifier que la couche de conversion selon l'invention est aisément dégraissable.

Dans un premier temps, on effectue un dégraissage alcalin de la surface métallique portant une couche de conversion dans les conditions précisées au
30 Tableau I – étapes 1 et 2 du 3) "Mode opératoire standard de traitement par les bains de conversion" / "Partie MATÉRIELS pour obtenir les couches de conversion".

Dans un deuxième temps, on observe la surface des échantillons traités puis dégraissés pour voir si la couche de conversion a disparu.

On constate la disparition complète de la couche de carboxylation selon l'invention.

3.2. Aptitude à la phosphatation après dégraissage

On procède suivant le mode opératoire défini au point 6) des méthodes en traitant les deux faces de l'échantillon selon l'invention, à savoir la face d'acier nu et la face zinguée, et on observe que la couche de conversion obtenue présente un aspect couvrant.

3.3. Aptitude au revêtement organique par cataphorèse après dégraissage et phosphatation

L'observation des échantillons traités selon l'invention, dégraissés, phosphatés puis revêtus, ne révèle aucun défaut particulier.

Exemple 4 - Incidence du co-solvant et du temps d'immersion sur le grammage de la couche de conversion

On procède comme décrit aux paragraphes Matériels et Méthodes, en utilisant de l'acide heptanoïque à une concentration de 0,38 mole/litre;

Avant l'application du traitement de conversion, on applique un prétraitement d'affinage.

Comme représenté en figure 2, on évalue le grammage de la couche de conversion obtenue en fonction du temps d'immersion du flan de tôle à traiter dans la solution selon l'invention, pour différentes compositions de solvants (% en volume) :

- Cas 1 : 62% eau, 38% éthanol (symbole +)
- Cas 2 : 61% eau, 39% 1-propanol (symbole x),
- Cas 3 : 43% eau, 57% DMSO (symbole Δ),
- Cas 4 : 56% eau, 44% NMP (symbole \square),
- Cas 5 : 60% eau, 40% diacétone alcool (symbole o).

Les mélanges ci-dessus sont optimisés pour solubiliser au maximum l'acide heptanoïque à plus de 95%.

On peut déduire des courbes obtenues que :

- les profils de croissance de la couche de conversion sont similaires dans les cas 1, 4 et 5,
- pour des temps d'immersion inférieurs à 180 s, la vitesse de croissance de la couche est plus faible dans les cas 2 et 3 que dans les cas 1, 4 et 5.

A partir d'observations au microscope électronique à balayage, on constate que les morphologies des cristaux des couches sont identiques :

- 10 - après 30 s de traitement dans les cas 1, 4 et 5,
- après 300 s de traitement dans les cas 1, 3 et 4.

D'autres co-solvants pourraient être envisagés pour mettre en œuvre l'invention, notamment des solvants amides comme le N-méthylformamide, le N-N-diméthylformamide ou des solvants sulfones comme le tétraméthylsulfone.

15

Exemple 5 - Emulsion dans la solution de traitement de conversion

Pour éviter l'emploi de solvants qui peuvent poser des problèmes de sécurité, on peut obtenir les solutions de traitement fortement concentrées en acide organique selon l'invention à l'aide d'agents tensio-actifs adaptés.

- 20 - Grâce à 1% en volume de produit FORAFAC 1033 D de ATOFINA qui est un tensioactif anionique perfluoré à 30 % dans l'eau, de la famille de l'acide perfluoroalkylsulfonique, on prépare une émulsion contenant 50 g/l d'acide heptanoïque et 2 g/l de perborate de sodium tétrahydraté. L'émulsion ne contient aucun autre solvant que l'eau et, grâce à l'agent tensio-actif,
- 25 - l'ensemble de l'acide est en émulsion et/ou solution dans l'eau.

On prépare deux solutions de traitement se différenciant par le pH : l'une à pH naturel ≈ 4 , l'autre à pH ajusté à environ 4,7 par addition de soude.

On procède selon le mode opératoire du paragraphe Méthodes en trempant pendant cinq minutes des échantillons de tôles identiques à ceux de l'exemple 3 dans l'une ou l'autre solution de traitement, puis on rince et on sèche la surface traitée.

D'après les observations réalisées sur les surfaces traitées :

On obtient à $\text{pH} \approx 4$, on obtient un dépôt de carboxylation de $0,3 \text{ mg/cm}^2$ comparable à ceux obtenus dans l'exemple 4 pour la même durée d'immersion ; le dépôt semble contenir des traces de l'agent tensio-actif, ce qui montre que cet agent n'est pas passif vis à vis de la réaction de précipitation ;

5 - à $\text{pH} \approx 4,7$, le grammage obtenu est un peu plus faible (- 30% environ) mais la morphologie du dépôt est comparable à celles obtenues dans l'exemple 4 ; le dépôt ne contient plus de traces d'agent tensio-actif.

Exemple 6 - Carboxylation sous oxydation électrochimique du substrat

10 Il s'agit ici de produire les cations métalliques issus de la surface métallique par voie électrochimique. Le substrat qui est ici une tôle zinguée est soumis à un potentiel et à un courant anodique par immersion de la tôle zinguée dans la solution de traitement entre deux plaques de titane reliées électriquement et au même potentiel.

15 Comme solution de traitement, on utilise une solution 50% eau / 50% éthanol contenant $0,38 \text{ mole/litre}$ d'acide heptanoïque et dont le pH est compris entre 3,2 et 4,7 selon la quantité de soude ajoutée.

On applique le mode opératoire décrit au point 3) du paragraphe Matériels ; on applique le traitement de conversion selon l'invention en trempant

20 l'échantillon de tôle dans la solution de traitement et en faisant passer un courant électrique entre la tôle immergée et les plaques de titane. On procède sous des densités de courants de 10 et de 25 mA/cm^2 pour des durées de traitement de 1, 3, 5 et 10 secondes.

La figure 3 représente les résultats obtenus en termes de grammage, le 25 symbole \square représentant la courbe obtenue avec une densité de courant de 10 mA/cm^2 et le symbole Δ représentant la courbe obtenue avec une densité de courant de 25 mA/cm^2 .

Selon ces résultats et d'après les observations réalisées sur les surfaces traitées, on constate que les couches de conversion obtenues après 1 à 10 30 secondes présentent des densités surfaciques, des morphologies et des cristallisations comparables à celles qu'on obtient par oxydation chimique après 60 à 300 secondes. Ce mode d'application du traitement selon l'invention

permet d'améliorer d'au moins un facteur 10 voire 100 la vitesse de formation de la couche de conversion et est donc particulièrement avantageux.

Ces constatations sont confirmées par les résultats d'essais de tenue à la corrosion atmosphérique d'échantillons traités sous une densité de courant de 5 25 mA/cm² et rassemblés au tableau III :

Durée de traitement en s.	1	3	5	10
Nombre de cycles	2	5	30	30

Exemple 7 - Mélange d'acide heptanoïque et d'acide décanoïque

10 On procède comme dans l'exemple 4, en remplaçant l'acide heptanoïque à 0,38 mole/litre par un mélange 80/20 (cas A) ou 50/50 (cas B) d'acide heptanoïque (abréviation : HC₇) et d'acide décanoïque (abréviation : HC₁₀), la durée d'immersion étant de 5 minutes.

15 On évalue la résistance à la corrosion atmosphérique des échantillons obtenus selon le test du paragraphe Méthodes.

Tableau IV

Composition du mélange d'acides en %		Grammage (mg/cm ²)	Nombre de cycles
HC ₇	HC ₁₀		
100	0	0,30	25
80	20	0,30	50
50	50	0,32	50
0	100	0,45	50*

* à noter la présence après 5 cycles de taches non attribuables à la rouille blanche.

20 On évalue ensuite la résistance à la corrosion aqueuse par des mesures de résistances de polarisation dont les résultats sont présentés en figure 4 sur laquelle

- la surface zinguée non traitée est représentée par les symboles +,
- la surface zinguée traitée selon l'invention sans post-traitement avec :

- l'acide heptanoïque est représentée par les symboles Δ ,
- l'acide décanoïque est représentée par les symboles x ,
- un mélange d'acides heptanoïque et décanoïque dans un rapport HC7/HC10 égal à 80/20 en mole est représentée par les symboles $*$.

Les autres courbes de la figure 4 seront exploitées plus loin.

On constate en comparant ces trois courbes que le mélange d'acides heptanoïque et décanoïque présente une tenue à la corrosion aqueuse améliorée par rapport aux acides heptanoïque ou décanoïque utilisés seuls.

- Des observations effectuées sur les dépôts obtenus permettent de voir que le dépôt correspondant à la solution du cas B (50/50) a une morphologie très différente de celle que l'on obtient avec un seul des acides heptanoïque ou décanoïque. La couche de conversion obtenue avec ce mélange d'acide semble beaucoup plus dense, ce qui expliquerait l'amélioration de la résistance à la corrosion aqueuse. Cet effet est encore plus marqué dans le cas A^s (80/20). Des diffractogrammes RX de la couche obtenue dans ces deux cas mettent en évidence non seulement la présence de décanoate de zinc mais aussi celle d'une espèce mixte.

Exemple 8 - Post-traitements

Il est courant d'effectuer un post-traitement pour améliorer les propriétés d'une couche de conversion et les présents inventeurs ont donc cherché à déterminer le type de post-traitement le plus adapté pour les substrats portant une couche de conversion selon l'invention.

- On traite une tôle zinguée par trempage pendant cinq minutes dans une solution eau/éthanol à 50/50 contenant 0,38 mole/litre d'acide heptanoïque et 2 g/l de perborate de sodium hydraté.

- Le post-traitement est ensuite effectué par trempage dans une solution de post-traitement, dont les caractéristiques sont récapitulées au tableau V pendant 60 secondes, avant le rinçage final du mode opératoire décrit au point 3 du paragraphe Matériels.

Tableau V - Solutions de post-traitement

Essai	Réf.	Société	Composition	Concentration	pH
Si (1)	44,016-7	ALDRICH	3-glycodoxyparyl-triméthoxysilane	5 g/l	4,7
Ti	30,838.2	FLUKA	K_2TiF_6	3,7 g/l	3,4
Gd ^{III}	19914-0250	ACROS	$Gd(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$	0,01 M	4,7
Lu ^{III}			$Lu(NO_3)_3$	0,01 M	4,7

(1) solution comprenant 10% de méthanol en poids

Une fois le post-traitement réalisé, on observe et/ou on analyse la surface traitée des échantillons et on procède à une évaluation potentiométrique de la résistance à la corrosion aqueuse selon le point 2 du paragraphe Matériels.

On constate que le post-traitement Ti n'a aucune incidence mais que le post-traitement Si permet d'améliorer légèrement la résistance à la corrosion, apparemment sans modification morphologique de la couche de conversion.

Dans le cas des solutions de post-traitement contenant des terres rares au degré d'oxydation 3 (Gd^{III}, Lu^{III}), testées à la même concentration et au même pH, on observe un dépôt de terres rares sur la couche de conversion, mais l'effet de ce dépôt sur la résistance de polarisation R_p est différent selon la nature du lanthanide, comme l'illustre la figure 4 : effet significatif dans le cas de Lu^{III}, effet très important dans le cas de Gd^{III}.

En conclusion, parmi les solutions de post-traitement évaluées, c'est la solution de Gd^{III} qui semble avoir la plus forte incidence sur la morphologie de la couche de carboxylation et sur la résistance à la corrosion aqueuse qu'elle apporte. Elle permet en outre d'augmenter la résistance à la corrosion atmosphérique car on observe une amélioration d'environ 10 cycles lors des essais en humidotherme réalisés.

Exemple 9 - Addition d'ions gadolinium dans la solution de traitement

Au point 2 e) du paragraphe Matériels, on indique que d'autres

composants ou additifs peuvent être introduits dans la solution de carboxylation selon l'invention. Dans l'exemple précédent, on a évalué l'effet de certains composés au niveau d'une opération de post-traitement et on va maintenant évaluer l'effet de ces mêmes composés au niveau du traitement lui-même, en utilisant ces composés comme additif dans la solution de conversion.

Le traitement selon l'invention est effectué par trempage pendant cinq minutes dans une solution eau/éthanol à 50/50 contenant 0,38 mole/litre d'acide heptanoïque, 2 g/l de perborate de sodium hydraté, et l'un des additifs cité au tableau VI, le pH pouvant être ajusté par addition d'acide nitrique.

On applique le mode opératoire décrit au point 3 du paragraphe Matériels sans effectuer de post-traitement.

Tableau VI - Additifs de traitement

Essai	Réf.	Société	Composition	Concentration	pH
Si (1)	44,016-7	ALDRICH	3-glycodoxypropyl-triméthoxysilane	5 g/l	4,8
Ti	30,838.2	FLUKA	K ₂ TiF ₆	3,7 g/l	4,5
Gd ^{III}	19914-0250	ACROS	Gd(NO ₃) ₃ .5.H ₂ O	0,01-M	3,5
Gd ^{III}	idem	idem	idem	0,01 M	4,7

(1) solution comprenant 10% de méthanol en poids ;

Après observation et analyse de la surface traitée des échantillons, on constate que le cas Ti a un effet négatif sur la réaction de carboxylation, tandis que les cas Si et Gd^{III} à pH=4,7 ne permettent pas d'observer de différence par rapport à une carboxylation sans additifs.

Par contre, le cas Gd^{III} à pH=3,5 donne une couche de conversion composée de deux types de cristaux de composition et probablement de formes différentes. On observe l'apparition de cette structure pour un pH supérieur à 4. En effectuant des mesures de polarisation selon le point 2 du paragraphe Méthodes, on obtient des valeurs de R_p environ 5 fois supérieures à celles qu'on obtient sur l'échantillon standard obtenu par traitement de carboxylation sans additif.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement avant mise en forme d'une surface métallique choisie parmi le zinc, le fer, l'aluminium, le cuivre, le plomb, et leurs alliages ainsi que les aciers galvanisés, aluminisés, cuivrés, dans des conditions oxydantes vis à vis du métal, par mise en contact avec un bain aqueux, organique ou hydro-organique comprenant au moins un acide organique sous forme libre ou sous forme de sel, caractérisé en ce que:
 - ledit acide organique est un acide monocarboxylique ou dicarboxylique aliphatique saturé ou insaturé,
 - ledit acide organique est en solution et/ou en émulsion dans le bain à une concentration supérieure à 0,1 mole/litre,
 - le pH du bain est acide.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit acide organique est choisi parmi les acides monocarboxyliques saturés comportant de 5 à 16 atomes de carbone.
3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit acide organique est choisi parmi les acides monocarboxyliques insaturés comportant de 10 à 18 atomes de carbone.
4. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit acide organique est choisi parmi les acides dicarboxyliques saturés comportant de 4 à 12 atomes de carbone.
5. Procédé selon la revendication 2 dans lequel ledit acide organique est choisi parmi l'acide hexanoïque, l'acide heptanoïque, l'acide octanoïque, l'acide nonanoïque et l'acide décanoïque.
6. Procédé selon la revendication 3 dans lequel ledit acide organique monocarboxylique insaturé est l'acide undécénoïque, l'acide oléique ou l'acide linoléique.
7. Procédé selon la revendication 4 dans lequel ledit acide organique dicarboxylique saturé est l'acide sébacique ou l'acide azélaïque.
8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit acide organique est l'acide heptanoïque.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le bain comprend, outre l'acide heptanoïque, de l'acide décanoïque ou de l'acide undécénoïque.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que ledit bain comprend en outre, des cations multivalents à l'état d'oxydation + 3, choisis parmi les terres rares à une concentration supérieure ou égale à 1.10^{-3} mole/litre, le pH du bain étant supérieur à 4.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ledit cation multivalent est le gadolinium.
- 10 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que lesdites conditions oxydantes sont obtenues par addition, dans le bain, d'un agent chimique adapté au métal à traiter.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que lesdites conditions oxydantes sont obtenues en faisant circuler un
- 15 courant électrique entre ladite surface préalablement immergée dans le bain et au moins une contre-électrode également immergée.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la concentration en acides organiques dans le bain, les conditions d'utilisation dudit bain et les conditions oxydantes vis à vis du métal à traiter
- 20 sont adaptées pour obtenir sur ladite surface métallique une couche de carboxylation de grammage compris entre 1 et 6 g/m².
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'on procède à l'issue du traitement de ladite surface à un post-traitement à l'aide d'un bain contenant des cations multivalents à l'état
- 25 d'oxydation + 3, choisis parmi les terres rares à une concentration supérieure ou égale à 1.10^{-3} mole/litre.
16. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 pour la protection temporaire contre la corrosion de ladite surface métallique.
- 30 17. Procédé de fabrication d'une tôle mise en forme présentant une surface métallique choisie parmi le zinc, le fer, l'aluminium, le cuivre, le plomb, et leurs alliages ainsi que les aciers galvanisés, aluminés, cuivrés, dans lequel

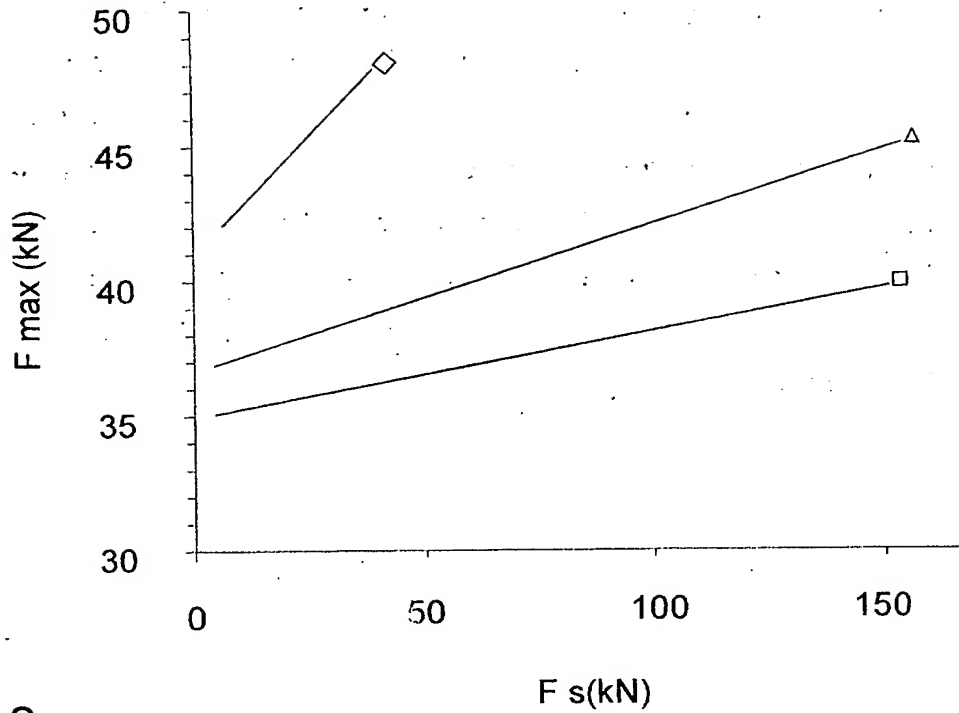
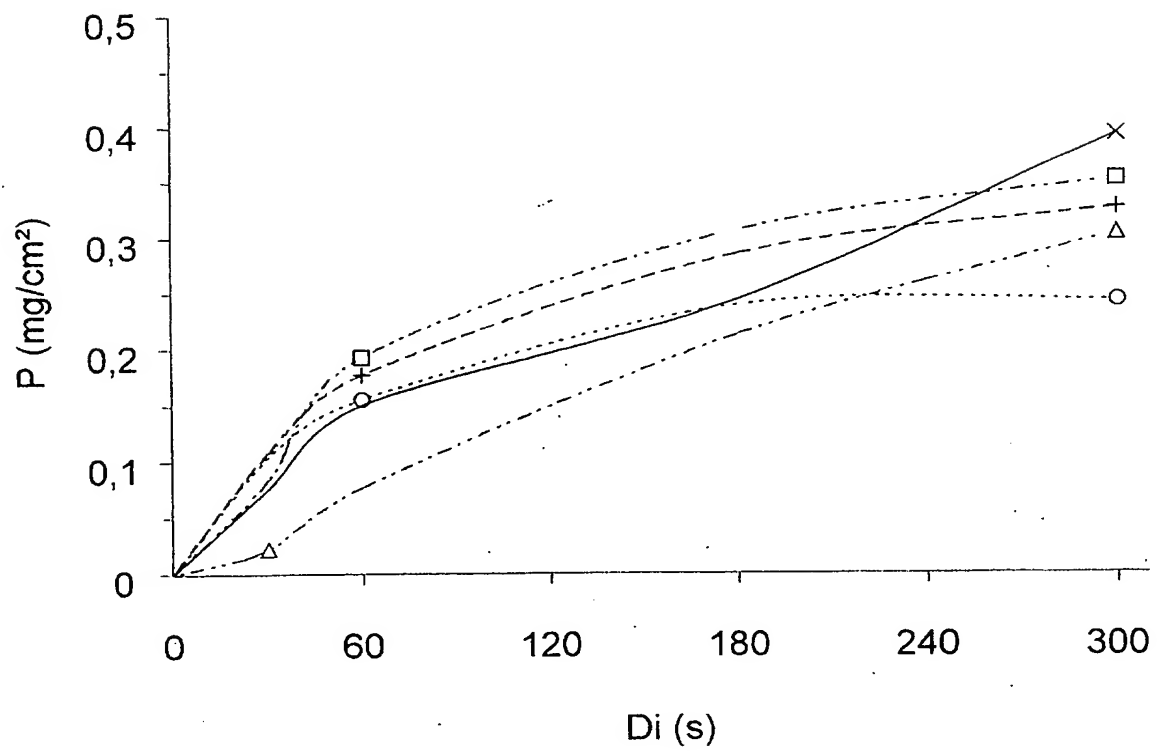
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le bain comprend, outre l'acide heptanoïque, de l'acide décanoïque ou de l'acide undécénoïque.
- 5 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le bain aqueux organique ou hydro-organique comprend un co-solvant choisi parmi l'éthanol, le n-propanol, le diméthylsulfoxyde, la N-méthyl-2-pyrrolidone ou la 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone (diacétone alcool).
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le co-solvant est la 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone (diacétone alcool).
- 10 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que ledit bain comprend en outre des cations multivalents à l'état d'oxydation + 3, choisis parmi les terres rares à une concentration supérieure ou égale à 1.10^{-3} mole/litre, le pH du bain étant supérieur à 4.
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que ledit cation
- 15 multivalent est le gadolinium.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que lesdites conditions oxydantes sont obtenues par addition, dans le bain, d'un agent chimique adapté au métal à traiter.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en
- 20 ce que lesdites conditions oxydantes sont obtenues en faisant circuler un courant électrique entre ladite surface préalablement immergée dans le bain et au moins une contre-électrode également immergée.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la concentration en acides organiques dans le bain, les conditions
- 25 d'utilisation dudit bain et les conditions oxydantes vis à vis du métal à traiter sont adaptées pour obtenir sur ladite surface métallique une couche de carboxylation de grammage compris entre 1 et 6 g/m².
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que l'on procède à l'issue du traitement de ladite surface à un post-
- 30 traitement à l'aide d'un bain contenant des cations multivalents à l'état d'oxydation + 3, choisis parmi les terres rares à une concentration supérieure ou égale à 1.10^{-3} mole/litre.

on effectue un traitement de surface de ladite tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, on huile ladite tôle traitée, et on la met en forme.

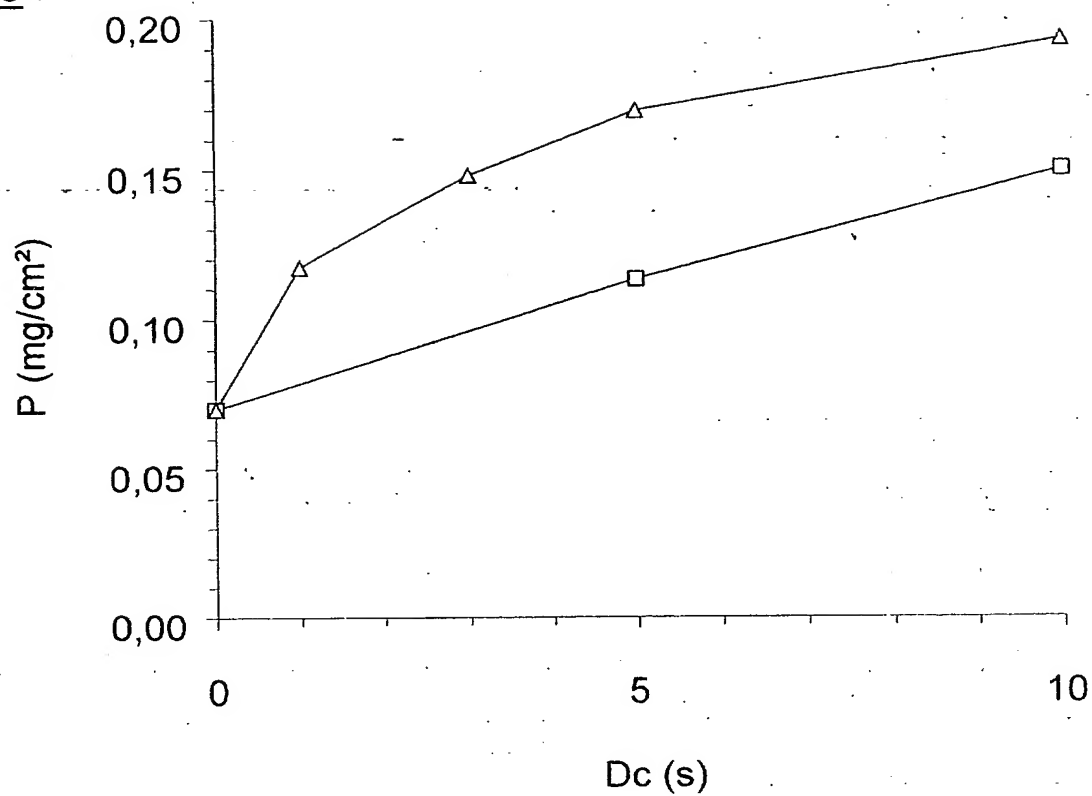
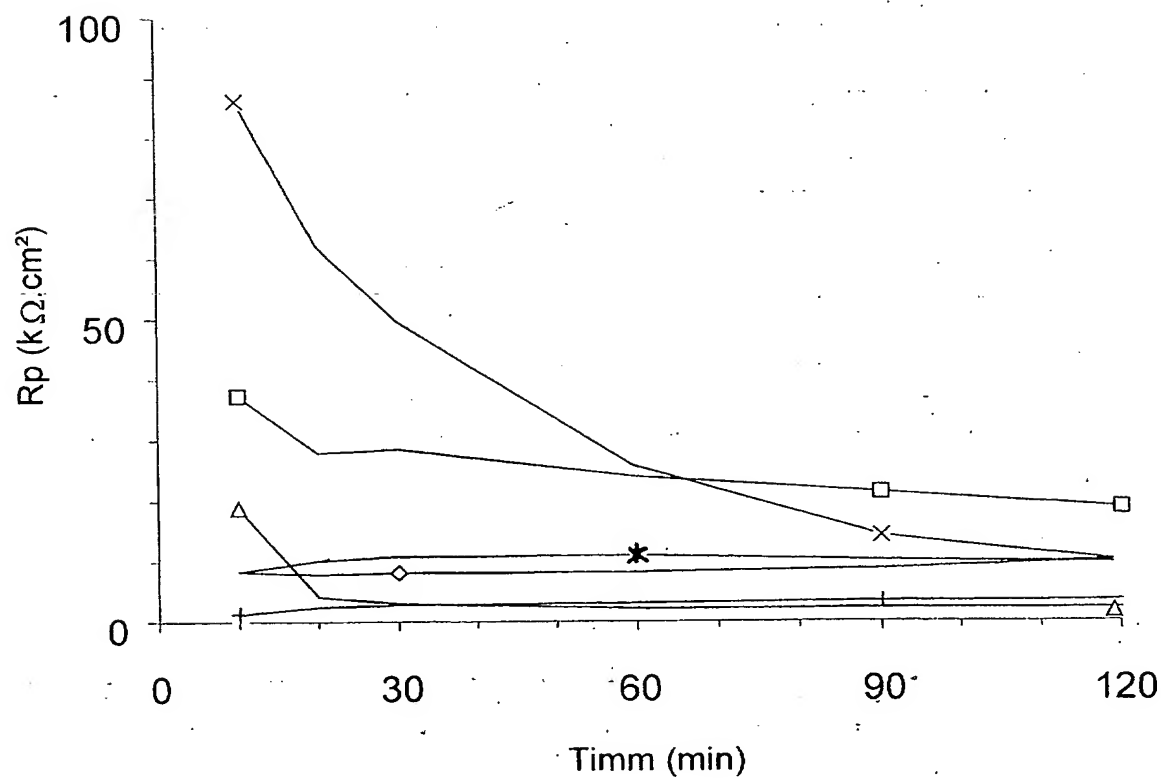
18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que ladite tôle est en acier recouvert de zinc ou d'un alliage du zinc et en ce qu'on la met en forme par emboutissage.

18. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 pour la protection temporaire contre la corrosion de ladite surface métallique.
- 5 19. Procédé de fabrication d'une tôle mise en forme présentant une surface métallique choisie parmi le zinc, le fer, l'aluminium, le cuivre, le plomb, et leurs alliages ainsi que les aciers galvanisés, aluminisés, cuivrés, dans lequel on effectue un traitement de surface de ladite tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, on huile ladite tôle traitée, et on la met en forme.
- 10 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que ladite tôle est en acier recouvert de zinc ou d'un alliage du zinc et en ce qu'on la met en forme par emboutissage.

1 / 2

Fig.1Fig.2

2 / 2

Fig.3Fig.4



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 113 V / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		SOL 97/038	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		01 04064	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE TRAITEMENT PAR CARBOXYLATION DE SURFACES METALLIQUES			
LE(S) DEMANDEUR(S) : USINOR (S.A.) Immeuble "La Pacific" La Défense 7 11/13 Cours Valmy 92800 PUTEAUX (FRANCE) et ATOFINA (S.A.) 4/8 Cours Michelet 92800 PUTEAUX (FRANCE)			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		STEINMETZ	
Prénoms		Jean	
Adresse	Rue	13 rue Jules Ferry	
	Code postal et ville	54520	LAXOU (FRANCE)
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		DERULE	
Prénoms		Hervé	
Adresse	Rue	3 rue Cugnot	
	Code postal et ville	57645	MONTOY FLANVILLE (FRANCE)
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		VALOT	
Prénoms		Emeryc	
Adresse	Rue	4 rue Sainte Geneviève	
	Code postal et ville	78220	VIROFLAY (FRANCE)
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 19 mars 2002 Sophie PLAISANT			

La loi n°78-17 du 6-janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

